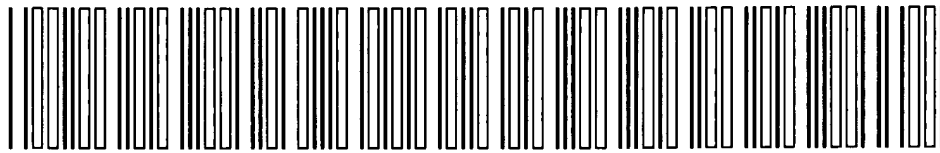


IDS REFERENCES



FOR

TONER BINDER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

Patent number: KR20020029311
Publication date: 2002-04-18
Inventor: IWA TSUYOSHI; KAWASAKI SHOJI; SAKATA KAZUYA; SHIN MASAOKI
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- international: G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/087
- european: G03G9/08P; G03G9/087B1; G03G9/087B2B2; G03G9/087B4; G03G9/087D3; G03G9/087H3; G03G9/087H4; G03G9/087H5; G03G9/087H6
Application number: KR20010062650 20011011
Priority number(s): JP20000312017 20001012

Also published as:



EP1197805 (A2)
 US6497983 (B2)
 US2002076637 (A1)
 EP1197805 (A3)
 CN1349135 (A)

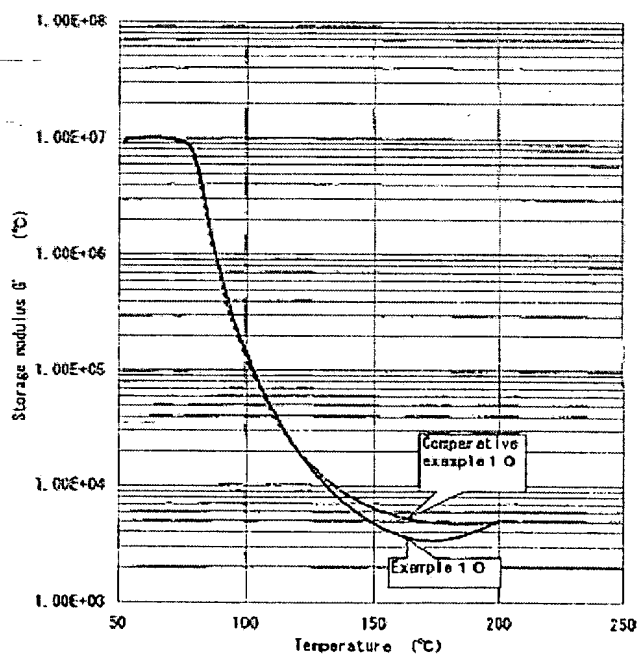
more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of KR20020029311

PURPOSE: Provided are a toner binder for electrophotography to develop electrostatic charge images in electrophotography, electrostatic record, electrostatic printing and the like and a toner for electrophotography that can correspond to a high-speed copier and has high resolution and high image quality, and that is excellent in grindability. **CONSTITUTION:** The toner binder for electrophotography is characterized by that when its viscoelasticity is measured in the temperature range of 50 to 200 deg.C and at a heating rate of 2 deg.C/min., the viscoelasticity curve in the temperature range of 100 to 200 deg.C showing the relationship between the storage modulus and temperature, in which curve the axis of ordinate is the logarithm(Pa) of storage modulus G' and the axis of abscissa is temperature(deg.C), has a concave in the temperature range of 140 deg.C to 180 deg.C and has a minimum value of storage modulus G' at the bottom of the range, and this G'_{10} and storage modulus G'_{200} at 200 deg.C have a relationship of $G'_{10} < G'_{200}$ and the difference $\Delta G' (G'_{200} - G'_{10} = \Delta G')$ is 300 Pa or more.

Fig. 4



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7
G03G 9/087

(11) 공개번호 특2002- 0029311
(43) 공개일자 2002년04월18일

(21) 출원번호 10- 2001- 0062650
(22) 출원일자 2001년10월11일

(30) 우선권주장 JP- P- 2000- 0031 2000년10월12일 일본(JP)
2017

(71) 출원인 미쯔이카카쿠 가부시기가이샤
사토 아키오
일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3쵸오메 2반 5고

(72) 발명자 이와츠요시
일본국치바켄소데가우라시나가우라580- 32미쯔이카카쿠가부시기가이샤나이
사카타카즈야
일본국치바켄소데가우라시나가우라580- 32미쯔이카카쿠가부시기가이샤나이
카와사키쇼지
일본국치바켄소데가우라시나가우라580- 32미쯔이카카쿠가부시기가이샤나이
신마사아키
일본국치바켄소데가우라시나가우라580- 32미쯔이카카쿠가부시기가이샤나이

(74) 대리인 신중훈
임옥순

심사청구 : 있음

(54) 전자사진용 토너바인더 및 전자사진용 토너

요약

본 발명의 목적은 복사기의 고속이동에 대응하도록 정착성, 내오프셋성, 블로킹성, 분쇄성, 내구현상성 등이 뛰어난 전자사진용 토너바인더를 제공하는 데 있다.

본 발명의 목적은 다음의 특성을 가진 전자사진용 토너바인더에 의해 달성될 수 있다. 즉, 50 내지 200°C의 온도범위 및 2°C/분의 가열속도에서 토너바인더의 점탄성을 측정하는 경우에, 종축을 저장탄성율 G'의 대수(Pa)로 나타내고 횡축을 온도(°C)로 나타내어 저장탄성율과 온도 사이의 관계를 도시하는 점탄성곡선은, 100 내지 200°C의 온도범위중 140 내지 180°C의 온도범위에서 오목면을 가지고 그 범위의 바닥면에서 저장탄성율 G'의 최소치를 가지고 또한 최소치의 저장탄성율 G' 0 및 200°C에서의 저장탄성율 G' 200은 G' 0 < G' 200이고 그 차이 Δ G'(G' 200 - G' 0 = Δ G')

는 300Pa이상이다.

대표도
도 4

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 및 비교예에서 겔부와 정착온도 사이의 관계를 도시하는 도면.

도 2는 실시예 및 비교예에서 완전히 반응한 겔부와 오프셋온도 사이의 관계를 도시하는 도면.

도 3은 실시예 및 비교예에서 정착온도와 오프셋온도 사이의 관계를 도시하는 도면.

도 4는 실시예 10 및 비교예 10에서 토너바인더의 저장탄성율 G'과 온도 사이의 관계를 도시하는 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자사진, 정전기복사, 정전인쇄 등에 있어서, 정전하상을 현상하기 위한 전자사진용 토너바인더에 관한 것으로서, 특히 고속복사기에 대응할 수 있고 고해상도 및 고화질을 가지고 또한 분쇄성이 뛰어난 전자사진용 토너에 관한 것이다.

일반적으로, 감광체위에 형성된 토너화상을 기록지에 전사하는 PPC복사기(Plain Paper Copy법) 또는 프린터에 있어서 전자사진을 이용하는 방법은, 감광체위에 정전기적 잠상을 형성하고, 다음에 잠상을 토너로 현상하고, 용지 등의 피정착 시트위에 토너화상을 전사한 후에, 전사된 화상을 열롤(heating roll)로 가열하여 정착하는 방법으로 행한다. 가열 및 가압하에 정착을 행하기 때문에, 이 방법은 고속으로 행해지고 또한 열효율이 매우 뛰어나다. 또한, 정착효율이 매우 양호하다. 그러나, 이 열롤방법에서, 열효율은 매우 양호하지만, 한편 열롤의 표면과 토너가 용융상태에서 접촉하므로, 토너가 열롤의 표면에 부착하여 전이되고, 또한 다음의 피정착시트에 전이된 토너가 재전이되어 그것을 오염시키는 오프셋 현상이라고 하는 문제점이 있다.

예를 들면, 열롤의 표면에 직물 또는 용지로 실리콘오일을 도포함으로써 오프셋이 방지된다. 이 경우에, 상기 방법은 토너의 오프셋을 방지하는 것에는 매우 효과적이지만, 오프셋 방지용 액체를 공급하기 위한 장치가 필요하고 또한 기계의 설비가 복잡하기 때문에, 기계의 보수 및 관리가 비용증가의 결과로 복잡하게 되고, 따라서 이러한 방법을 채택하는 것은 바람직하지 않다. 또한, 실리콘오일등이 열에 의해 증발되어 기계의 내부를 오염시키는 경우가 있다.

따라서, 상기한 실리콘오일 등을 도포할 필요가 없는 방식(오일레스 정착방식)으로 고속기계용 토너(오일레스 정착방식)를 개발하는 것이 소망된다.

한편, 복사기는 고속화의 방향을 지향하고, 그 결과, 필연적으로 정착률의 속도가 높고 또한 토너는 단기간의 가열에 의해 정착되는 것이 요구된다. 단기간에 정착되도록 그것의 용융상태에서 고유동을 가지는 토너가 필요하다. 일반적으로 정착성을 향상시키기 위하여 토너로서 사용될 수지의 유리전이온도(이하 T_g라 칭함)를 감소시키는 것이 효과적이지만, 기술에 대하여 보존시에 토너의 블로킹 같은 바람직하지 않은 현상이 발생할 수 있다.

한편, 오일레스정착방식용 토너의 개발에 있어서 오프셋을 방지하는 방법으로서 가교폴리머를 사용한 토너에 대하여 많은 제안이 있었다. 예를 들면, 일본국 특공소 제 60- 36582호 공보에는, 유화중합법으로 제조된 가교폴리머를 이용하는 방법이 개시되어 있다. 이 경우에, 사용될 가교폴리머는 50 내지 99질량% 겔부를 함유하고, 겔성분의 함유량이 증가하는 경우에, 내오프셋성은 개선되지만 분쇄성은 악화되고, 겔성분의 함유량이 감소하는 경우에, 분쇄성이 개선되지만 내오프셋성은 악화된다. 그 결과, 내오프셋성 및 분쇄성의 양자를 만족시키는 것은 매우 어렵다.

또한, 이 방법에서는, 가교폴리머 제조시에 유화입자를 안정시키는 분산제 또는 분산조제를 병용할 필요가 있다. 이들 분산제는 고흡습성이 있고 또한 전기특성 특히 전하안정성에 악영향을 미치므로, 가교폴리머를 제조한 후에 가능한 한 이들 분산제를 제거할 필요가 있다. 그러나, 그들을 제거하기 위하여 많은 노력이 필요하고, 또한 세정시설로부터의 배수량도 많아지고 대량의 처리도 필요하다. 또한, 미국특허 제 4,966,829호 공보에는, 0.1 내지 60질량% 겔부를 함유하고 또한 테트라하이드로푸란 가용성부에 있어서 메인피크의 분자량이 1,000 내지 25,000이고, 적어도 한개의 서브피크 또는 숄더의 분자량 3,000 내지 150,000을 가지는 비닐계 중합체를 함유하는 토너를 사용하는 것이 양호하다고 개시되어 있다. 그러나, 이 중합체를 제조하는 방법은 현탁중합법이고 또한 이 경우에 유화중합법과 유사하게 분산제 또는 분산조제를 병용하기 때문에, 상기한 유화중합에서와 마찬가지로의 문제점이 있다. 이 이유로, 본 발명자들은 양호한 정착성을 가진 토너로서 용액중합법에 의해 수지를 개발하였다(미국특허 제 4,963,456호 공보).

용액중합법에 의해 제조된 수지에 있어서, 중합이 완료된 후에 용제를 제거한다. 이 때에, 미반응의 잔류모노머 및 개시제의 분해물을 포함하는 저휘발성분은 모두 제거되므로, 토너용 최적의 수지, 즉 불순물의 양이 매우 적고 전기적으로 안정된 균질의 수지를 얻을 수 있는 것이 고려된다. 그러나, 용액중합법에 의한 가교폴리머의 제조시에, 와이썬버그효과(교반중에 수지가 감김)의 발생때문에 제조를 행하는 것이 어려운 문제가 있다. 따라서, 본 발명자들은 벌크고분자화 등에 의해 가능한 높은 분자량을 가진 폴리머를 제조하는 방법을 또한 개발하였다(미국특허 제 5,084,368호 공보). 그러나, 제조될 폴리머의 분자량에 제한이 있고, 또한 오프셋성은 완전하게 달성되지 않았다.

또한, 일본국 특공소 제 60- 38700호 공보에는, 글리시딜기함유 모노머를 3 내지 40% 가지는 공중합체(A)와 가교성 화합물(B)과를 가열혼합하여 제조된 토너바인더가 양호한 것이 개시되어 있지만, 이 토너는 에폭시기가 다량 잔류하기 때문에 장기간의 테스트에서 역차지의 토너가 발생하는 토너의 내구성에 문제가 있었다.

또한, 본 발명자들은 용액중합에 의해 제조된 카르복시기를 가지는 수지 및 글리시딜기를 가지는 화합물을 특정비율로 가교함으로써 뛰어난 토너를 얻는 기술을 개발하였다(일본국 특개평 제 06- 011890호 공보 및 동 제 06- 222612호 공보). 이와 같이, 얻은 토너는, 고속기계에 대응할 수 있고, 정착성, 내오프셋성 및 블로킹성의 양호한 균형을 가지고, 또한 분쇄성, 생산효율, 전기특성 및 전하안정성이 뛰어나다. 그러나, 가교성분은 토너의 제조단계에서 반죽시에 겔을 절단 위하여 과도한 전단(剪斷)이 행해지므로, 토너의 탄성은 고온에서 불충분하게 되고, 그 결과 정착후에 화상의 악화가 초래되고 충분한 오프셋효과를 얻는 것이 실패된다.

본 발명자들은 그들을 만족하는 요구를 열심히 연구하였고, 글리시딜기를 함유하는 가교제의 에폭시값과 분자량을 개선함으로써 뛰어난 토너바인더를 얻기 위한 기술의 개발하였다(일본국 특개평 제 09- 319140호 공보). 이와 같이, 얻은 토너바인더는, 토너의 제조단계에서 반죽시에 겔의 절단을 감소시킬 수 있고, 내구현상성 및 내오프셋성에서 양호한 효과를 가지고, 정착성, 내오프셋성 및 블로킹성의 크게 개선된 균형을 가지고, 또한 분쇄성, 생산효율, 전기특성 및 전하안정성에서 뛰어나다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 오늘날에는, 마케팅요구는 고속 및 새로운 에너지절약 기술쪽으로 향한다. 그 결과, 고속기술에 의한 가열시간의 단축을 위한 낮은 정착온도가 필요하고, 에너지절약을 위한 더 낮은 정착온도가 필요하다. 즉, 더 낮은 온도에서 정착성의 요구는 강해지므로, 더 낮은 온도에서 정착성 및 상기한 기술에 의해 요구된 내오프셋성의 요구 양자를 만족하는 것이 어렵게 된다.

본 발명의 목적은, 주된 과제로서 복사기시장에서 상기한 바와 같이 고속의 요구 및 새로이 요구된 에너지절약을 가지는 정착성 및 내오프셋성의 균형의 개선 및 낮은 온도에서 정착성의 개선을 고려하여, 정착성, 내오프셋성, 블로킹성, 분쇄성 및 내구현상성을 포함하는 전자사진용 토너의 특성을 개선하는 데 있다.

본 발명자들은 상기 특성을 만족하는 요구를 열심히 연구하였고, 가교화합물과 공중합체를 가교함으로써 얻어지는 전자사진용 토너바인더의 제조시에, 반응의 도중에 가교반응을 중지함으로써 전자사진용 토너바인더를 제조하면, 저점도바인더 제조를 통하여 정착성이 개선되고 또한 남아있는 가교반응으로 정착시에 가교반응을 일으킴으로써 오프셋성이 개선되고, 동시에 분쇄성, 블로킹성 및 내구현상성이 개선되는 것을 발견하였다. 즉, 전자사진용 토너바인더를 얻는 기술을 완성하였고, 이는 140°C 내지 180°C의 범위에서 오목면이 되는 점탄성곡선을 만들고 또한 그 범위의 바닥면에서 존재하는 최소치 $G' 0$ 을 형성함으로써, 또한 상기한 최소치 $G' 0$ 과 200°C에서의 저장탄성율 $G' 200$ 사이의 차이를 특징함으로써, 고속기계에 대응할 수 있고, 정착성, 내오프셋성, 블로킹성, 분쇄성 및 내구현상성이 뛰어나다.

발명의 구성 및 작용

즉, 본 발명은 다음에 설명하는 내용에 의해 특정될 수 있다.

- (1) 전자사진용 토너바인더에 있어서, 50 내지 200°C의 온도범위 및 2°C/분의 가열속도에서 토너바인더의 점탄성을 측정하는 경우에, 종축을 저장탄성율 G' 의 대수(Pa)로 나타내고 횡축을 온도(°C)로 나타내어 저장탄성율과 온도 사이의 관계를 도시하는 점탄성곡선은, 100 내지 200°C의 온도범위중 140°C 내지 180°C의 온도범위에서 오목면을 가지고 그 범위의 바닥면에서 저장탄성율 G' 의 최소치를 가지고, 최소치의 저장탄성율 $G' 0$ 및 200°C에서의 저장탄성율 $G' 200$ 은 $G' 0 < G' 200$ 의 관계를 가지고 또한 그 차이 $\Delta G' (G' 200 - G' 0 = \Delta G')$ 는 300Pa 이상인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.
- (2) 제 1구성에 있어서, 200°C에서의 상기 저장탄성율 $G' 200$ 은 1000Pa 이상인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.
- (3) 제 1구성 또는 제 2구성에 있어서, 상기 토너바인더는, 45 내지 75°C의 유리전이온도를 가지고, 0.1 내지 20 질량% 겔부를 함유하고, 또한 테트라하이드로푸란(THF)에 있어 상기 토너바인더의 가용성부의 겔투과크로마토그래프법(GPC)에 의거한 분자량분포내의 4,000 내지 50,000의 분자량영역에서 피크를 가지는 것을 특징을 하는 전자사진용 토너바인더.
- (4) 제 1구성 내지 제 3구성 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교반응의 정도는 1 내지 50%인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.
- (5) 제 1구성 내지 제 4구성 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너바인더는, 가교제로서 상기한 글리시딜기함유 비닐수지(A)를 사용하여 가교되도록, 수지의 중량평균분자량이 10,000 내지 100,000이고 수지의 예측시값이 0.005 내지 0.1Eq/100g인 글리시딜기함유 비닐수지(A)와, 수지의 산가가 1 내지 30mg KOH/g이고 수지의 유리전이온도가 40 내지 70°C인 카르복시기함유 비닐수지(B)를 가열융용함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

(6) 제 1구성 내지 제 5구성 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌- 아크릴 수지의 하나는 주성분인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

(7) 전자사진용 토너는 제 1구성 내지 제 6구성 중 어느 한 항에 기재된 전자사진용 토너바인더를 사용하는 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너.

본 발명에서 글리시딜기함유 비닐수지(A)는 글리시딜기함유 비닐모노머와 기타 비닐모노머를 공중합함으로써 얻은 수지이고, 또한 글리시딜기함유 비닐수지(A)로서, 이러한 폴리머는 JIS K 7236에 의해 측정하면, 중량평균분자량 10,000 내지 100,000을 가지고, 바람직하게는 15,000 내지 85,000을 가지고, 보다 바람직하게는 25,000 내지 75,000을 가지고, 또한 에폭시값은 0.005 내지 0.1 Eq/100g을 가지는 것이 바람직하다. 중량평균분자량이 10,000이하이면, 전자사진용 토너의 제조공정에서 반죽시에 겔이 용이하게 절단되는 성향을 알 수 있고, 또한 정착후에 내구현상성과 내오프셋성이 감소되는 성향을 알 수 있다. 중량평균분자량이 100,000이상이면, 정착성이 감소되는 성향을 알 수 있다. 또한, 에폭시값은 0.01 내지 0.1 Eq/100g의 범위가 보다 바람직하다. 에폭시값이 0.005Eq/100g이하이면, 겔의 제조량이 감소하는 성향과 내오프셋성이 감소하는 성향을 알 수 있다. 에폭시값이 0.1 Eq/100g이상이면, 전자사진용 토너의 제조공정시의 반죽시에 겔이 용이하게 절단되는 성향을 알 수 있고, 또한 내구현상성과 내오프셋성이 감소하는 성향을 알 수 있다.

본 발명의 카르복시기함유 비닐수지(B)는 카르복시기함유 비닐모노머와 기타 비닐모노머를 공중합함으로써 얻은 수지이고, 또한 카르복시기함유 비닐수지(B)는 JIS K 5407에 의해 측정하여, 산가 1 내지 30mg KOH/g을 가지고, 또한 JIS K 7121에 의해 측정하여 Tg 40 내지 70°C를 가지는 수지가 바람직하다. 또한, 산가 5 내지 25 mg KOH/g 및 Tg 50 내지 60°C를 가지는 수지가 더욱 바람직하다. Tg가 40°C이하이면, 불로킹이 용이하게 야기되는 성향을 알 수 있고, Tg가 70°C이상이면, 연화점이 증가하는 성향 및 정착성이 감소하는 성향을 알 수 있다. 산가가 1이하이면, 분자당 반응량이 적어지는 성향, 분자량이 많아지기 어려운 성향 및 내오프셋성이 높아지기 어려운 성향을 알 수 있다. 산가가 30mg KOH/g을 초과하면, 전자사진용 토너의 제조공정에서 반죽시에 겔이 용이하게 절단되는 성향을 알 수 있고, 또한 내구현상성과 내오프셋성이 감소하는 성향을 알 수 있다.

본 발명에 관련된 전자사진용 토너바인더는, 가교하도록 글리시딜기함유 비닐수지(A)와 카르복시기함유 비닐수지(B)를 가열융융함으로써 제조되고, 또한 0.1 내지 20% 겔부, 바람직하게는 1 내지 20% 겔부, 더욱 바람직하게는 1 내지 16% 겔부를 함유한다. 전자사진용 토너바인더에 함유된 겔성분의 퍼센트는, 0.1%이하이고, 내오프셋성의 효과의 성향을 나타내기 어려운 것을 알 수 있다. 퍼센트가 20%를 초과하면, 복사기의 고속이동에 대응하는 저온에서의 정착성의 성향 및 감소하는 유동성의 성향을 얻기 어려운 것을 알 수 있다.

또한, 카르복시기함유 비닐수지(B)에서 카르복시기의 단일의 환산중량당 글리시딜기로서, 0.01 내지 1.0 환산중량, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.8 환산중량의 글리시딜기함유 비닐수지(A)를 사용하여 가교반응을 행하는 것이 바람직하다.

글리시딜기함유 비닐수지(A) 제조시에 사용될 글리시딜기함유 비닐모노머로서는, 글리시딜 아크릴산, β - 메틸글리시딜 아크릴산, 글리시딜 메타아크릴산, β - 메틸글리시딜 메타아크릴산 등이 양호하고, 또한 글리시딜 메타아크릴산, β - 메틸글리시딜 메타아크릴산이 보다 바람직하게 본 발명에서 사용되었다. 이들 글리시딜기함유 비닐모노머는 단독으로 또는 2종이상의 혼합으로 사용할 수 있다.

또한, 카르복시기함유 비닐수지(B) 제조시에 사용될 카르복시기함유 비닐모노머(불포화 다가카복시산의 산무수물포함)로서는, 아크릴산, 메타아크릴산, 말레무수물, 말레산, 푸마르산, 신나밀산, 메틸푸마르산, 에틸푸마르산, 프로필푸마르

산, 부틸푸마르산, 옥틸푸마르산, 메틸말레산, 에틸말레산, 프로필말레산, 부틸말레산 및 옥틸말레산을 양호하게 포함하고, 아크릴산, 메타아크릴산, 푸마르산, 메틸푸마르산, 에틸푸마르산, 프로필푸마르산, 부틸푸마르산, 옥틸푸마르산을 보다 바람직하게 포함하는 불포화이염기산의 모노에스테르가 본 발명에서 사용되었다.

글리시딜기함유 비닐모노머와 카르복시기함유 비닐모노머로 공중합되는 비닐모노머로서는, 예를 들면, 스티렌, p- 메틸스티렌 및 α - 메틸스티렌을 포함하는 스티렌류; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산옥틸, 아크릴산사이클로헥실, 아크릴산스테아릴, 아크릴산벤질, 아크릴산푸르푸릴, 아크릴산하이드록시에틸, 아크릴산하이드록시부틸, 아크릴산디메틸아미노메틸 및 아크릴산디메틸아미노에틸을 포함하는 아크릴산류; 메타아크릴산메틸, 메타아크릴산에틸, 메타아크릴산프로필, 메타아크릴산부틸, 메타아크릴산옥틸, 메타아크릴산사이클로헥실, 메타아크릴산스테아릴, 메타아크릴산벤질, 메타아크릴산푸르푸릴, 메타아크릴산하이드록시에틸, 메타아크릴산하이드록시부틸, 메타아크릴산디메틸아미노메틸 및 메타아크릴산디메틸아미노에틸을 포함하는 메타아크릴산류; 푸마르산디메틸, 푸마르산디부틸, 푸마르산디옥틸, 말레산디메틸, 말레산디부틸 및 말레산디옥틸을 포함하는 불포화이염기산의 디에스테르류; 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타아크릴아미드, N- 치환된 아크릴아미드 및 N- 치환된 메타아크릴아미드를 포함하는 아미드류;가 있고, 또한 이들 비닐모노머의 적어도 하나를 사용하였다. 그들 중에서, 특히 스티렌, 아크릴산, 메타아크릴산, 디알킬푸마르산, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타아크릴아미드 등을 포함하는 모노머가 바람직하다. 이들 비닐모노머는 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 수평균분자량 및 중량평균분자량은, GPC법에 의해 측정된 감소된 분자량이고, 보정곡선은 단순분산표준 폴리스티렌으로 준비하였다. 측정조건은 다음과 같다.

GPC 장치; JASCO TWINCLE HPLC

검출기; SHODEX RI SE- 31

컬럼; SHOEDX GPCA- 80M*2+ KF- 802

용매; 테트라하이드로푸란

유량; 1.2 ml/분

본 발명에서 겔성분의 퍼센트는 다음과 마찬가지로 측정된 값이다. 즉, 수지 2.5g과 아세트산에틸 47.5g을 샘플관 10 0ml에 넣고, 22°C에서 50rpm회전으로 12시간동안 교반한 후에, 샘플관을 22°C에서 12시간동안의 상태에서 꺼낸다. 다음에, 샘플관에 상징액 5g을 150°C에서 1시간동안 건조한 후에, 생성물의 질량을 측정하고(Xg), 또한 다음의 식에 의해 계산한다.

$$\text{겔성분}(\%) = \{(2.5/50 - X/5)/(2.5/50)\} \times 100$$

본 발명의 폴리머(A) 및 (B), 즉 카르복시기함유 비닐수지(B)와 글리시딜기함유 비닐수지(A)를 사용하는 전자사진용 토너바인더를 제조하는 측면을 고려하면, 다음에 설명할 방법 등이 채택될 수 있다. 즉, 글리시딜기함유 비닐수지(A)는 헥셀혼합기 등에서 카르복시기함유 비닐수지(B)와 혼합되고, 또한 카르복시기 및 글리시딜기의 가교반응을 행하기 위하여 이축반죽기로 용융반죽된다.

이 때에, 수지(A) 및 수지(B)의 가교반응에서, 잔류하는 가교반응성을 가진 전자사진용 토너바인더는 반응의 도중에 가교반응을 중지함으로써 만들어지므로, 제조된 토너바인더는 그것의 저점도 때문에 정착성이 개선된다. 또한 가교반응에서는, 가교반응이 완료(완전히 반응한 겔성분)된 경우에 겔성분은 1% 내지 50%로 되고, 바람직하게는 1% 내지 4 5%로 되고, 보다 바람직하게는 5% 내지 45%로 되어, 이 잔류 가교반응성으로 정착할 때에 가교반응을 야기한다.(이

것은 가교반응의 정도로서 표현되고, 즉 가교반응의 정도(%) = (겔성분(%)/완전히 반응한 겔성분(%))에 의해 정의된다.) 이 목적을 위하여, 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 165 내지 190°C이하인 경우에 체류시간 90 내지 180초에서, 또한 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 190 내지 200°C인 경우에 체류시간 90초이하에서 수지를 용융반죽하는 것이 바람직하다.

이축반죽기의 방전개시시의 수지온도 220°C에서 180초간 수지가 반응하는 경우에, 겔성분은 이 가교반응이 완료되는 경우의 겔성분, 즉 완전히 반응한 겔성분이다.

이 방식으로 얻은 수지를 냉각분쇄하여 전자사진용 토너바인더를 제조하였다. 종래에 공지된 냉각 및 분쇄의 임의의 방법을, 냉각방법으로서 채택할 수 있고, 강철펠트냉각기 등을 사용하여 수지를 급냉하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 그들의 가교반응용 수지(A) 및 수지(B)를 용융반죽하는 방법으로서, 수지를 가열용융할 수 있는 종래에 공지된 방법을 채택할 수 있지만, 이축반죽기를 이용하는 방법이 바람직하다.

본 발명에 의해 얻은 전자사진용 토너바인더에서는, 온도범위 50 내지 200°C 및 온도상승속도 2°C/분에서 점탄성을 측정하는 경우에, 종축을 저장탄성을 G' 의 대수(Pa)로 나타내고 횡축을 온도(°C)로 나타내어 저장탄성과 온도사이의 관계를 도시하는 점탄성곡선에 있어서, 점탄성곡선은 100 내지 200°C의 온도범위중 140°C 내지 180°C의 온도범위에서 오목면을 가지고 그 범위의 바닥면에서 저장탄성을 G' 의 최소치를 가지고, 또한 200°C에서의 저장탄성을 G' 은 1000Pa 내지 50000Pa가 바람직하고, 2000Pa 내지 40000Pa가 보다 바람직하고, 또한 3000Pa 내지 30000Pa가 더욱 바람직하고, 최소치의 저장탄성을 G'_0 및 200°C에서의 저장탄성을 G'_{200} 은 $G'_0 < G'_{200}$ 이고, 그 차이 $\Delta G' (G'_{200} - G'_0 = \Delta G')$ 는 300Pa 내지 50000Pa가 바람직하고, 400Pa 내지 40000Pa가 보다 바람직하고, 500Pa 내지 30000Pa가 더욱 바람직하다.

저장탄성을 G'_{200} 이 1000Pa이하이면, 내오프셋성이 충분히 형성되기 어려운 성향 및 점도가 고온에서 낮아지는 성향을 알 수 있다. 또한, $\Delta G'$ 이 300Pa이하이면, 정착성과 내오프셋성이 평형하게 되기 어려운 성향, 저온에서의 정착성이 뛰어나게 되는 성향 및 정착성과 내오프셋성의 양자가 양호한 평형상태로 달성하기 어려운 성향을 알 수 있다.

또한, 본 발명의 전자사진용 토너바인더의 T_g 는 45 내지 75°C가 바람직하고, 45 내지 70°C가 보다 바람직하고, 50 내지 65°C가 더욱 바람직하고, 또한 상기한 전자사진용 토너바인더의 테트라하이드로푸란(THF)에 있어 가용성부는, 겔 투과크로마토그래프법(GPC)에 의한 분자량분포내의 4,000 내지 50,000의 분자량영역에서 피크를 가지는 것이 바람직하고, 6,000 내지 40,000의 영역에서 보다 바람직하고, 8,000 내지 30,000의 영역에서 더욱 바람직하다.

T_g 가 45°C이하이면, 블로킹이 용이하게 야기되는 성향을 알 수 있고, 또한 T_g 가 75°C이상이거나 분자량의 피크가 50,000을 초과하면, 수지가 견고해지는 성향 및 정착성이 저감하는 성향을 알 수 있다. 또한, 분자량의 피크가 4,000이하이면, 오프셋이 용이하게 발생하는 성향을 알 수 있다.

본 발명에서 전자사진용 토너바인더는, 필요에 따라, 공지된 방법으로 사용함으로써 전하제어제, 이형제 및 안료분산제를 부가하여 착색제로 함께 전자사진용 토너가 되게 제조할 수 있다.

착색제로서는, 예를 들면, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 램프블랙 및 자철광을 포함하는 블랙안료; 크롬옐로우; 옐로우산화철; 한사 옐로우 G, 퀴놀린옐로우레이크, 내구옐로우NCG, 몰리브덴산염 오렌지, 가향오렌지, 인단트렌, 브릴리언트 오렌지 GK, 철 레드, 브릴리언트 카민 6B, 프리잘린 레이크, 메틸 바이올렛레이크, 고속 바이올렛 B, 코발트블루, 알칼리 블루레이크, 프탈로시아닌 블루, 고속스카이블루, 안료그린 B, 공작석 그린레이크, 산화티타늄 및 아연화이트를 포함하는 공지된 유기 및 무기안료가 있다. 착색제의 양은 본 발명의 전자사진용 토너바인더의 질량분 100에 대하여 질량분 5 내지 250이 일반적이다.

또한, 필요에 따라, 예를 들면, 폴리비닐 아세트산, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리비닐부티랄, 폴리우레탄, 폴리아미드, 로진, 변성로진, 테르펜수지, 페놀수지, 지방족 하이드로카본수지, 방향족 석유수지, 파라핀왁스, 폴리올레핀왁스, 지방족 아미드왁스, 비닐클로라이드수지, 스티렌- 부타디엔수지, 크롬- 인덴수지, 멜라민수지 등을 부분적으로 첨가해도 되고, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 사용되어도 된다.

또한, 공지된 니그로신, 사차 암모늄염, 아조염료함유 금속 등의 전자제어제중의 하나를 적절하게 선택하고 사용할 수 있다. 사용할 양은, 본 발명의 전자사진용 바인더수지의 질량부 100에 대하여 질량부 0.1 내지 10이 보통이다.

본 발명의 전자사진용 토너의 제조방법으로서는, 임의의 공지된 방법을 채택하였다. 예를 들면, 본 발명의 전자사진용 토너바인더뒤에, 착색제, 전하조정기, 왁스등을 앞에서 미리혼합하고, 혼합물을 이축반죽기에서 가열용융된 상태로 반죽하고, 다음에 반죽된 혼합물을 냉각하고 공기분급기로 더 분급한 후에 분쇄기를 사용하여 분쇄하고, 통상 8 내지 20 μm 의 범위에서 분자가 수집되어 전자사진용 토너가 만들어진다. 그러나, 이축반죽기에서 가열 및 용융조건을 고려하면, 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도는 165°C이하이고, 체류시간은 180초이하인 것이 바람직하다. 또한, 냉각 방법으로는, 강철벨트냉각기 등을 이용하는 급냉이 바람직하다.

상기한 방법에 의해 얻은 전자사진용 토너에 있어서, 본 발명의 전자사진용 토너바인더는 50질량%이상의 양을 함유하고, 바람직하게는 60질량%이상의 양을 함유한다. 양의 상한은 없고, 목적에 따라 조정되고, 통상 90 내지 100질량%로 조정되는 것이 가능하다.

본 발명에서 점탄성의 측정은 다음의 측정방법에 의해 행해진다.

점탄성 장치: STRESS TECH 레오미터(Rheologica 사 제품)

측정모드: Oscillation strain control

측정시 온도범위: -50 내지 200°C

가열속도: 2°C/분

주파수: 1Hz

갭: 1mm

판: 평행판

응력변형: 1%

(실시예)

본 발명은 다음의 실시예에 의해 구체적으로 설명되지만, 실시예는 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 또한, 이하에 " 부 " 는 특별히 칭하지 않는 한 질량부를 의미한다.

[글리시딜기함유 비닐수지(A)의 제조예]

제조예 A- 1

공기 대신에 질소를 사용한 플라스크에 크실렌 75부를 넣고, 가열하고, 스티렌 65부, n- 부틸아크릴산 30부, 글리시딜

메타아크릴산 5부 및 다- t- 부틸 과산화물 1부의 혼합물의 미리 혼합되고 용해된 혼합물을 크실렌의 환류하에서 5시간동안 연속적으로 첨가하고, 또한 환류를 1시간동안 더 유지하였다. 다음에, 내부온도를 130°C로 유지하고, 2시간동안 잔류모노머의 중합반응을 2번 행하여 반응을 완료하였다. 그 결과, 중합액체를 얻었다. 온도가 160°C로 유지되고 압력이 10mm Hg인 용기에서 액체를 플래시하여 용매 등을 제거하였다. 얻은 비닐수지의 물성의 값은 표 1에 나타낸다.

제조예 A- 2

다- t- 부틸과산화물이 1부에서 0.4부로 바뀌고, 글리시딜 메타아크릴산이 5부에서 13부로 바뀌고 또한 스티렌이 65부에서 57부로 바뀐 것을 제외하고는 제조예 A- 1에서와 마찬가지로 방법으로 비닐수지를 얻었다. 얻은 수지의 물성의 값은 표 1에 나타낸다.

제조예 A- 3

공기 대신에 질소를 사용한 플라스트에 크실렌 40부를 넣고, 오일조로 가열하고, 스티렌 68부, n- 부틸아크릴산 27부, 글리시딜메타아크릴산 5부 및 다- t- 부틸과산화물 4부의 용액을 크실렌의 환류(내부온도 138°C) 하에 5시간동안 계속 해서 적하하였다. 다음에, 1시간동안 중합반응을 계속한 후에, 다- t- 부틸과산화물 0.5부를 첨가하고, 중합이 완료될 때까지 내부온도 130°C를 유지하면서 2시간동안 반응을 계속하였다. 얻은 수지의 물성의 값은 표 1에 나타낸다.

[카르복시기함유 비닐수지(B)의 제조예]

제조예 B- 1

스티렌 57.4부, n- 부틸아크릴산 11.9부, 메타아크릴산 0.7부 및 크실렌 30부를 포함하는 용액에 균일하게 용해되어 있는 스티렌 100부당 다- t- 부틸과산화물 0.6부인 혼합물을, 내부온도 190°C 및 내부압력 6kg/cm²에서 유지된 5ℓ 반응기에 750cc/hr의 속도로 연속해서 공급하여, 중합하였다. 저분자량중합액체를 얻었다.

독립적으로, 비닐모노머로서, 공기 대신에 질소를 사용한 플라스크에 스티렌 75부, n- 부틸아크릴산 23.5부 및 메타아크릴산 1.5부를 넣고, 플라스크의 내부온도를 120°C로 상승시키고, 내부온도를 유지하면서 10시간동안 벌크중합을 행하였다. 중합의 전환은 51%였다. 다음에, 크실렌 50부를 첨가하고, 내부온도를 130°C로 유지하면서 크실렌 50부에 미리 혼합되고 용해된 디부틸과산화물 0.1부의 용액을 8시간동안 연속해서 첨가하였고, 잔류모노머는 중합이 완료될 때까지 2시간동안 더 중합하였다. 그 결과, 고분자량중합액체를 얻었다.

다음에, 상기한 저분자량중합액체 100부와 상기한 고분자량중합액체 60부를 혼합한후에, 온도가 160°C로 유지되고 압력이 10mm Hg인 용기에서 혼합물을 플래시하여 용매 등을 제거하였다. 얻은 비닐수지의 물성의 값은 표 1에 나타낸다.

제조예 B- 2

제조예 B- 1에서 저분자량중합액체를 제조하는 경우에 스티렌이 57.4부에서 54.6부로 바뀌고, 메타아크릴산이 0.7부에서 3.5부로 바뀐 것을 제외하고는 제조예 B- 1에서와 마찬가지로 방법으로 비닐수지를 얻었다. 얻은 비닐수지의 물성의 값은 표 1에 나타낸다.

제조예 B- 3

제조예 B- 1에서 저분자량중합액체를 제조하는 경우에 스티렌이 57.4부에서 50.4부로 바뀌고, n- 부틸아크릴산이 11.9부에서 18.9부로 바뀐 것을 제외하고는 제조예 B- 1에서와 마찬가지로 방식으로 비닐수지를 얻었다. 얻은 비닐수지의 물성의 값은 표 1에 나타낸다.

제조예 B- 4

공기 대신에 질소를 사용한 플라스크에 크실렌 100부를 넣고, 오일조로 가열하고, 다음에 스티렌 82부, n- 부틸아크릴산 17부, 메타아크릴산 1부 및 t- 부틸퍼옥시2- 에틸헥산산 3부의 용액을 크실렌의 환류(내부온도 138°C) 하에 5시간 동안 연속해서 적하하였다. 연속적으로 1시간동안 중합반응을 한 후에, t- 부틸퍼옥시2- 에틸헥산산 0.3부를 첨가하고, 1시간동안 반응을 계속하고, t- 부틸퍼옥시2- 에틸헥산산 0.5부를 더 첨가하고, 98°C에서 내부온도를 유지하면서 2시간동안 중합반응을 계속하였다. 저분자량중합액체를 얻었다.

독립적으로, 공기 대신에 질소를 사용한 플라스크에 스티렌 74부 및 n- 부틸아크릴산 23.5부를 넣고, 오일조로 가열함으로써 내부온도를 120°C로 유지하면서 6시간동안 벌크중합을 하였다. 벌크중합의 전환은 40%였다. 벌크중합후에, 크실렌 50부 및 메타아크릴산 2.5부를 첨가하고, 내부온도를 110°C로 유지하면서, 1,1- 비스(t- 부틸퍼옥시) 3,3,5- 트리메틸 사이클로헥산 0.34부 및 크실렌 60부의 용액을 9시간동안 연속해서 적하하였다. 다음에, 연속해서 2시간동안 중합반응을 한 후에, 디- t- 부틸과산화물 0.2부를 첨가하고 2시간동안 반응을 계속하고, 내부온도를 130°C로 유지하면서 디- t- 부틸과산화물 0.5부를 더 첨가하고 2시간동안 반응을 계속하였다. 다음에, 반응혼합물을 크실렌 123.33부로 희석하고 중합을 완료하였다. 그 결과, 고분자량중합액체를 얻었다.

다음에, 상기한 저분자량중합액체 100부 및 상기한 고분자량중합액체 70.3부를 혼합하고, 온도가 190°C로 유지되고 압력이 10mm Hg인 용기에서 혼합물을 플래시하여 용매를 제거하였다. 얻은 수지의 물성의 값은 표 1에 나타난다.

실시에 1

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지 3부 및 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지 97부를 헨철훈합기로 혼합하고, 혼합된 수지를 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 170°C이고 체류시간이 90초인 이축반죽기(Kurimoto 사 제품: KEXN S- 40형)에서 반죽하고 반응시켰다. 다음에, 반죽된 생성물을 냉각하고 분쇄하여 전자사진용 토너바인더를 제조하였다. 냉각 방법으로서 강철벨트냉각기를 사용하여, 냉각수의 온도가 10°C이고 냉각수의 양이 수지(*)의 1kg 당 20ℓ 인 조건하에서 열도전성으로 0.08 kcal/mhrs의 냉각기로 급냉하였다. 얻은 수지의 다양한 조건 및 물성의 값은 표 1에 나타난다. 다음에, 전하조정기로서 카본블랙 6부, REGAL(상표명) 330R(CABOT 주식회사 제품), 폴리프로필렌왁스 2.5부, N P105(Mitsui Chemicals 사 제품) 및 Bontron S34(Orient Chemical Industries 제품) 1부를 수지에 첨가하고, 또한 헨철훈합기로 다시 혼합하고, 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 150°C이고 체류시간이 30초인 조건하에, 이축반죽기(Ikegai Kikai사 제품 PCM- 30형)로 반죽하였다. 다음에, 반죽된 생성물을 냉각, 분쇄 및 분급하여 대략 7미크론의 전자사진용 토너를 제조하였다. 이 냉각은 상기 (*)부분에서 표시한 바와 마찬가지로의 급냉방법으로 행하였다. 이 전자사진용 토너 3부 및 캐리어 97부를 혼합하여 현상액을 제조하였다. 시판가능한 고속복사기는 바뀌고, 현상액은 복사기의 화상을 생성함으로써 평가된다. 그 결과는 표 1에 나타난다.

실시에 2

이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 185°C인 것을 제외하고는 실시에 1에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타난다.

실시에 3

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지가 7부이고 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지가 93부인 것을 제외하고는 실시에 2에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타난다.

실시에 4

이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 200°C이고 체류시간이 30초인 것을 제외하고는 실시예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타낸다.

실시에 5

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지가 제조예 A- 2에서 얻은 비닐수지로 바뀐 것을 제외하고는 실시예 2에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타낸다.

실시에 6,7

실시에 6 및 실시예 7에 대하여, 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지가 제조예 B- 2 및 B- 3에서 얻은 비닐수지로 각각 바뀐 것을 제외하고는 실시예 2에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타낸다.

실시에 8

제조예 A- 2에서 얻은 비닐수지와 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지의 혼합비가 97/3인 것을 제외하고는 실시예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타낸다.

실시에 9

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지와 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지의 혼합비가 97/3에서 94/6으로 바뀐 것을 제외하고는 실시예 2에서와 마찬가지로의 방법으로 실시예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타낸다.

실시에 10

제조예 B- 4에서 얻은 비닐수지 93부와 제조예 A- 3에서 얻은 비닐수지 7부를 헨철훈합기로 혼합한 후에, 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 185°C이고 체류시간이 90초인 조건하에, 이축반죽기(Kurimoto사 제품 KEXN S- 40형)로 혼합된 수지를 반죽하고 반응하였다. 얻은 수지는 냉각하고 분쇄기(Sanei Factory사 제품, Power mill형 P- 3)로 분쇄하여 전자사진용 토너바인더를 제조하였다. 냉각방법으로서는, 실시예 1에서와 마찬가지로 급냉방법을 이용하였다. 이 전자사진용 토너바인더에서는, 전하조정기로서, 카본블랙 6부, REGAL(상표명) 330R(CABOT 주식회사제품), 폴리프로필렌왁스 2.5부, NP105(Mitsui Chemicals사 제품) 및 Bontron S34(Orient Chemical Industries사 제품)를 첨가하고, 헨철훈합기로 다시 혼합하고, 이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 155°C이고 체류시간이 60초인 이축반죽기(PCM- 30형, Ikegai Kikai사 제품)로 반죽하였다. 다음에, 반죽된 생성물을 냉각, 분쇄 및 분급하여 대략 7미크론의 전자사진용 토너를 제조하였다. 이 냉각에서, 실시예 1에서와 마찬가지로 급냉방법을 이용하였다. 이 전자용 토너의 3부 및 캐리어 97부를 혼합하여 현상액을 제조하였다. 시판가능한 고속복사기를 바꾸고, 현상액은 복사기로 화상을 생성함으로써 평가된다. 얻은 전자사진용 토너바인더의 점탄성의 측정결과는 도 4에 도시한다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 1에 나타낸다.

비교예 1

이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 200°C이고 체류시간이 90초인 조건하에 반죽반응을 행하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 토너바인더를 얻었다. 또한 이 실시예에서 얻은 토너바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 토너를 얻었고, 실시예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 평가하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 2

이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 220℃인 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 3

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지가 7부이고 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지가 93부인 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방식으로 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 4

체류시간이 180초인 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 5

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지가 제조예 A- 2에서 얻은 비닐수지로 바뀐 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 6, 7

비교예 6 및 비교예 7에 대하여, 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지가 제조예 B- 2 및 B- 3에서 얻은 비닐수지로 각각 바뀐 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 본 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 8

제조예 A- 2에서 얻은 비닐수지와 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지의 혼합비가 97/3인 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 9

제조예 A- 1에서 얻은 비닐수지와 제조예 B- 1에서 얻은 비닐수지의 혼합비가 97/3에서 94/6으로 바뀐 것을 제외하고는 비교예 1에서와 마찬가지로의 방법으로 본 비교예를 행하였다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

비교예 10

이축반죽기의 방전개시시에 수지온도가 220℃이고 체류시간이 180초인 조건하에서 반죽반응을 행하는 것을 제외하고는 실시예 10에서와 마찬가지로의 방식으로 토너바인더를 얻었다. 또한 본 비교예에서 얻은 토너바인더를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 10에서와 마찬가지로의 방법으로 토너를 얻었다. 얻은 토너바인더의 점탄성의 측정결과는 도 4에 도시한다. 다양한 조건, 수지의 물성의 값 및 그들의 결과는 표 2에 나타낸다.

〈토너의 평가방법〉

1) 정착성

정착물의 온도를 5분마다 변화시키면서 72매/분의 복사속도로 복사하였다. 복사지의 진한 흑색부분과 백색바탕 사이의 영역에 대해서 샌드지우개(Tombo Pencil사 제품, 플라스틱샌드지우개 " MONO")에 일정한 힘을 가한 상태에서 상기 샌드지우개를 10회 왕복하였다. 진한 흑색부분에 대한 흑색의 정도는 잉크농도측정계로 측정하고, 토너의 잔류비는 농도비에 의해 표현되고, 또한 토너가 60%이상 남아있는 최소 온도(온도는 정착온도로서 표현할 수 있음)를 도시한다.

2) 내오프셋성

복사를 하는 경우에 오프셋이 발생하는 온도를 그대로 나타내었다.

3) 블로킹성

50℃ 및 상대습도 50%의 환경하에서 1주일동안 토너만 남겨둔 후에, 분말의 응집정도를 다음의 시각검사에 의해 측정하였다.

- ◎ ; 분말은 전혀 응집되지 않았다.
- ; 분말이 약간 응집되었지만, 용기를 가볍게 흔들면 응집이 풀어진다.
- △ ; 약간의 응집이 있고, 용기를 충분히 흔들어도 잘 풀어지지 않는다.
- × ; 분말이 완전히 응집되었다.

4) 분쇄성

토너가 제조된 경우에, 생성물의 부분을 이축반죽기에서 반죽하고 냉각하고 분쇄하고, 다음에 분쇄한 분말을 10메쉬이하 및 16메쉬위의 입자크기로 균일하게 만들고 분사분쇄기로 더 분쇄한다. 입자크기분포는 골타르게측기로 측정하였고, 5 내지 20 μ 의 입자크기의 비율을 얻었다.

- ◎ ; 85%이상
- ; 70 내지 85%
- △ ; 50 내지 70%
- × ; 50%이하

5) 내구현상성

시판가능한 고속복사기(복사속도 72매/분)로 1000매를 연속적으로 복사한 후에, 패턴을 복사하여 생산성을 체크하였다. 라인폭에서 라인 100 μ m인 베이스용지를 고려하면, 라인폭은 현미경으로 관찰함으로써 5개의 점에서 관찰되었다. 용지를 더 복사하고, 정착된 후에 복사된 용지위의 5개의 점에서 라인폭을 측정하였다. 베이스용지와 복사된 용지위의 라인폭의 평균치를 각각 얻었고, 베이스용지의 라인폭과 복사된 용지의 라인폭 사이의 차이에 따라, 다음에 의해 평가를 행하였다. 라인폭의 증가 δ = 복사된 용지의 라인폭 - 베이스용지의 라인폭

- ; $\delta < 5 \mu$ m
- △ ; $5 \leq \delta < 10 \mu$ m

× ; δ ≥ 10μm

[표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
수지A	A- 1	A- 1	A- 1	A- 1	A- 2	A- 1	A- 1	A- 2	A- 1	A- 3
수지B	B- 1	B- 1	B- 1	B- 1	B- 1	B- 2	B- 3	B- 1	B- 1	B- 4
중량비(B/A)	97/3	97/3	93/7	97/3	97/3	97/3	97/3	93/7	94/6	93/7
수지A Mw	30000	30000	30000	30000	70000	30000	30000	70000	30000	50000
수지A 에폭시값 (Eq/100g)	0.039	0.039	0.039	0.039	0.1	0.039	0.039	0.1	0.039	0.039
수지B 산가 (mg KOH/g)	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	24.5	7.3	7.3	7.3	8.9
수지B Tg(°C)	58	58	58	58	58	60	51	58	58	60
이축반죽기에서의 수지온도	170	185	185	200	185	185	185	170	185	185
이축반죽기에서의 체류시간	90	90	90	30	90	90	90	90	90	90
분자량에서 피크값(× 10000)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6
완전히 반응한 겔성분(%)..X	18	17	45	17	33	10	18	30	40	21
겔성분(%)..Y	4	6	15	6	10	3	8	10	10	8
가교반응의 정도 ..Y/X*100(%)	22	35	33	35	30	30	44	33	25	38
Tg(°C)	59	60	61	60	60	61	53	60	60	60
G'0(Pa)	3050	3300	4600	3300	3980	3300	3750	3900	4430	3420
G'200(Pa)	4750	4800	6200	4800	5560	4400	4800	5600	6000	5000
Δ G'(Pa)	1700	1500	1600	1500	1580	1100	1050	1700	1570	1580
G'0에서 온도(°C)	166	172	168	173	170	176	175	167	170	172
정착온도(°C)	150	154	175	154	170	154	160	163	173	156
오프셋온도(°C)	220	220	240	220	235	210	215	235	240	225
블로킹성	○	●	●	●	○	●	△	●	○	●
분쇄성(%)	94	91	80	91	87	92	91	86	82	89
내구현상성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[표 2]

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	비교예10
수지A	A- 1	A- 1	A- 1	A- 1	A- 2	A- 1	A- 1	A- 2	A- 1	A- 3
수지B	B- 1	B- 1	B- 1	B- 1	B- 1	B- 2	B- 3	B- 1	B- 1	B- 4
중량비(B/A)	97/3	97/3	93/7	97/3	97/3	97/3	97/3	93/7	94/6	93/7
수지A Mw	30000	30000	30000	30000	70000	30000	30000	70000	30000	50000
수지A 에폭시값 (Eq/100g)	0.039	0.039	0.039	0.039	0.1	0.039	0.039	0.1	0.039	0.039
수지B 산가 (mg KOH/g)	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	24.5	7.3	7.3	7.3	8.9
수지B Tg(°C)	58	58	58	58	58	60	51	58	58	60
이축반죽기에서의 수지온도	200	220	200	200	200	200	200	200	200	220
이축반죽기에서의 체류시간	90	90	90	180	90	90	90	90	90	180
분자량에서 피크값($\times 10000$)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6
완전히 반응한 겔성분(%)..X	18	17	45	17	33	10	18	30	40	21
겔성분(%)..Y	17	17	42	16	31	9.5	17	28	38	21
가교반응의 정도 ..Y/X $\times 100$ (%)	94	100	93	94	94	95	94	93	95	100
Tg(°C)	59	60	61	60	60	61	53	60	60	60
G'0(Pa)	4770	4850	6100	4730	5500	4350	4750	5540	5950	4970
G'200(Pa)	4750	4800	6200	4800	5560	4400	4800	5600	6000	5000
$\Delta G'$ (Pa)	- 20	- 50	100	70	60	50	50	60	50	30
G'0에서 온도(°C)	—	—	177	179	180	186	185	181	185	184
정착온도(°C)	180	187	200	185	192	171	182	193	194	187
오프셋온도(°C)	215	215	240	215	230	210	215	230	240	220
블로킹성	○	⊙	⊙	⊙	○	⊙	△	⊙	○	⊙
분쇄성(%)	90	87	72	87	83	90	89	79	75	70
내구현상성	○	△	○	△	△	△	△	○	○	○

실시에의 결과는 표 1에 나타내고, 또한 비교예의 결과는 표 2에 나타낸다. 실시예 및 비교예에서 겔성분 및 정착온도 사이의 관계는 도 1에 도시한다. 실시예 및 비교예에서 완전히 반응한 겔성분 및 오프셋온도 사이의 관계는 도 2에 도시한다. 실시예 및 비교예에서 정착온도 및 오프셋온도 사이의 관계는 도 3에 도시한다.

본 발명자들은 열심히 연구하여, 도 1에 도시한 바와 같이 겔성분 및 정착온도 사이의 강한 상관을 발견하였고, 또한 도 2에 도시한 바와 같이 완전히 반응한 겔성분 및 오프셋온도 사이의 강한 상관을 발견하였다. 또한, 본 발명을 행하기 위한 모드의 부분에서 상세하게 설명하는 바와 같이, 본 발명자들은 이축반죽공정시에 가교반응을 제어함으로써 겔성분이 제어될 수 있는 것을 발견하였고, 그 결과 소망의 정착성을 얻을 수 있는 방법을 얻었다. 한편, 본 발명자들에 의해 개발된 공지의 기술(일본국 특개평 제 09- 319140호 공보)을 사용하여 완전히 반응한 겔성분을 제어하는 것이 가능하고, 그 결과, 소망의 오프셋성을 도 2에 도시한 관계를 사용하여 얻을 수 있었다.

상기한 바와 같이, 본 발명자들은 겔성분 및 완전히 반응한 겔성분의 양자를 제어함으로써 저온에서 정착성이 뛰어나고, 또한 오프셋성이 뛰어난 토너바인더를 얻기 위한 방법을 얻었다. 도 3에 도시한 바와 같이, 동일한 정착온도의 경우에 더 높은 오프셋온도를 가진 토너바인더를 얻을 수 있고, 또한 동일한 오프셋온도의 경우에 더 낮은 정착온도를 가진 토너바인더를 얻을 수 있는 것을 비교예와 비교하여 실시예에서 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 토너바인더는, 저온에서 정착성이 뛰어나고 또한 내오프셋성이 뛰어난 에너지저장 고속기계에 대응하는 특성을 가진다. 또한, 본 발명의 토너바인더는, 표 1에 나타난 바와 같이 블로킹성, 분쇄성 및 내구현상성이 뛰어난 이러한 뛰어난 실제적인 능력을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

50 내지 200°C의 온도범위 및 2°C/분의 가열속도에서 상기 토너바인더의 점탄성을 측정하는 경우에, 종축을 저장탄성율 G' 의 대수(Pa)로 나타내고 횡축을 온도(°C)로 나타내어 저장탄성율과 온도 사이의 관계를 도시하는 점탄성 곡선은, 100 내지 200°C의 온도범위중 140°C 내지 180°C의 온도범위에서 오목면을 가지고 그 범위의 바닥면에서 저장탄성율 G' 의 최소치를 가지고, 또한 최소치의 저장탄성율 G'_{10} 및 200°C에서의 저장탄성율 G'_{200} 은 $G'_{10} < G'_{200}$ 의 관계를 가지고 그 차이 $\Delta G'(G'_{200} - G'_{10} = \Delta G')$ 는 300Pa이상인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 200°C에서의 상기 저장탄성율 G'_{200} 은 1000Pa이상인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 토너바인더는, 45 내지 75°C의 유리전이온도를 가지고, 0.1 내지 20질량% 겔부를 함유하고, 또한 테트라하이드로푸란(THF)에 있어 상기 토너바인더의 가용성부의 겔투과크로마토그래프법(GPC)에 의한 분자량분포내의 4,000 내지 50,000의 분자량영역에서 피크를 가지는 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 가교반응의 정도는 1 내지 50%인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

청구항 5.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 토너바인더는, 가교제로서 글리시딜기함유 비닐수지(A)를 사용하여 가교되도록, 수지의 중량평균분자량이 10,000 내지 100,000이고 또한 수지의 에폭시값이 0.005 내지 0.1 Eq/100g인 글리시딜기함유 비닐수지(A)와, 수지의 산가가 1 내지 30 mg KOH/g이고 수지의 유리전이온도가 40 내지 70°C인 카르복시기함유 비닐수지(B)와를 가열융융합으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

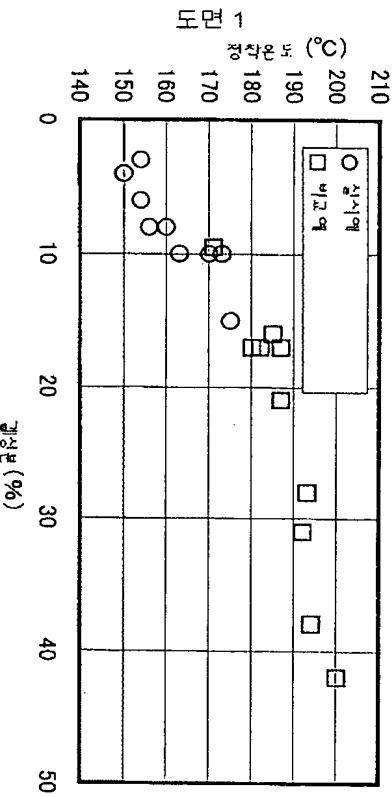
청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 스티렌- 아크릴수지의 하나는 주성분인 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너바인더.

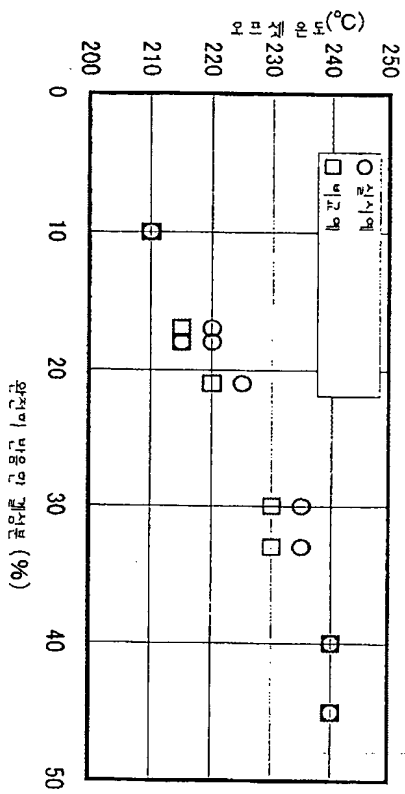
청구항 7.

전자사진용 토너는 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 전자사진용 토너바인더를 사용하는 것을 특징으로 하는 전자사진용 토너.

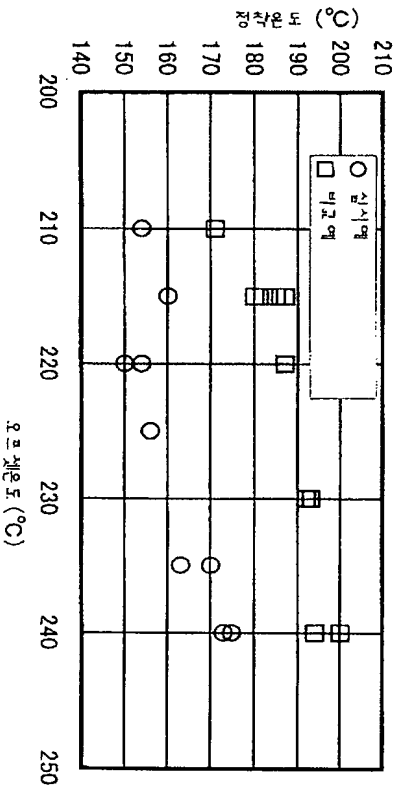
도면



도면 2



도면 3



도면 4

